

61 63-95447, Apr. 26, 1988, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING IMPROVED LIGHTFASTNESS OF DYE IMAGE; SHUICHI SUGITA, et al., GOJC 7*38; GO3C 7*26

63-95447

L3: 6 of 14

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve lightfastness of magenta dye image, without generating auxiliary absorption due to a formed magenta dye by incorporating at least one of a specific magenta coupler and at least one of a specific compd. to the titled material.

CONSTITUTION: The titled material comprises at least one of the magenta coupler shown by formula I and at least one of the compd. shown by formula II. In formula I, Z is a nonmetal atomic group necessary for forming a nitrogen contg. heterocyclic ring, X is hydrogen atom or a group capable of releasing by reacting with an oxidant of a color developing agent, R is hydrogen atom or a substituent. In formula II, R_{sub.1} is alkyl, cycloalkyl or alkenyl group, etc., R_{sub.2} is a group capable of substituting to a benzene ring, R_{sub.3} is halogen atom, alkyl or alkenyl group, etc.. (m) is an integer of 0.approx.3, A is a nonmetal atomic group necessary for forming

63-95447

L3: 6 of 14

a 5.approx.8 membered ring together with nitrogen atom, X is -O- or -S- atom. Thus, the lightfastness of the magenta dye image is improved.

⑪公開特許公報 (A) 昭63-95447

⑤Int.Cl.⁴G 03 C 7/38
1/26

識別記号

序内整理番号

7915-2H

④公開 昭和63年(1988)4月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全20頁)

②発明の名称 色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

③特願 昭61-241744

④出願 昭61(1986)10月11日

⑤発明者 杉田 修一	東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑤発明者 吉本 真里	東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑤発明者 島田 尚子	東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑤発明者 金子 豊	東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑤発明者 仲川 敏	東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑥出願人 コニカ株式会社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
⑦代理人 弁理士 市之瀬 宮夫	

明細書

一般式 [I]

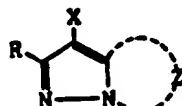
1. 発明の名称

色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

下記一般式 [M - I] で表わされるマゼンタカブラーの少なくとも1つおよび下記一般式 [I] で表わされる化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

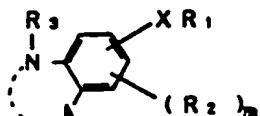
一般式 [M - I]



[式中、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。]

Xは水素原子または発色興奮主義の置換体との反応により離脱しうる基を表わす。

またRは水素原子または置換基を表わす。]



[式中、R₁はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R₂はベンゼン環に置換可能な基を表わし、R₃はハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシルアミノ基、スルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ウレイド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、複素環基、ニトロ基、シアノ基、またはカルボキシル基を表わす。mは0~3の整数を表わす。Aは置換原子とともに5ないし8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。Xは-O-、-S-を

R₄
|
R₁ - N - R₂

たは - N - を置きます。R₄ は R₃ と同様である。R₁ が 2 以上のとき、R₂ は同一であっても異なっていてもよく、R₂ 同じで環を形成してもよい。R₁ が 1 以上のとき R₁ は隣接する R₂ と環を形成してもよい。】

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は形成される色素画像が熱や光に対して安定で、しかもステインの発生が防止されたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【発明の背景】

ハロゲン化銀写真感光材料より得られる色素画像は、長時間光に曝されても、高湿、高湿下に保存されても褪色しないことが望まれ、また、ハロゲン化銀写真感光材料の未発色部が光や温度で変色（以下、Y-ステインと称する）しないものが望まれている。

マゼンタ色画像形成用のカプラーとしては例えばピラゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾールまたはインダゾロン系カブ

点を有している。

上記マゼンタカプラーの 430nm 付近の吸収を減少させるための別の手段として、英國特許 1,047,612 号に記載されているピラゾロベンズイミダゾール類、米国特許 3,770,447 号に記載のインダゾロン類、また同 3,725,087 号、英國特許 1,252,418 号、同 1,334,515 号に記載の 1H-ピラゾロ [5, 1-c] - 1, 2, 4-トリアゾール型カプラー、特開昭 59-171956 号、リサーチ・ディスクローグラー N 0.24,531 に記載の 1H-ピラゾロ [5, 1-c] - 1, 2, 4-トリアゾール型カプラー、リサーチ・ディスクローグラー N 0.24,826 に記載の 1H-ピラゾロ [5, 1-c] - 1, 2, 3-トリアゾール型カプラー、特開昭 59-162548 号、リサーチ・ディスクローグラー N 0.24,531 に記載の 1H-イミダゾ [1, 2-b] - ピラゾール型カプラー、特開昭 60-43859 号、リサーチ・ディスクローグラー N 0.24,230 に記載の 1H-ピラゾロ [1, 5-b] ピラゾール型カプラー、特開昭 60-33552 号、リサーチ・ディスクローグラー

が知られている。

しかしながら、マゼンタカプラーの場合、未発色部の吸収による Y-ステイン、色素画像部の光による褪色がイエローカップラーやシアンカップラーに比べて極めて大きくしばしば問題となっている。

マゼンタ色素を形成するために広く使用されているカップラーは、1, 2-ピラゾロ-5-オン類である。この 1, 2-ピラゾロ-5-オン類のマゼンタカップラーから形成される色素は 550nm 付近の主吸収以外に、430nm 付近の副吸収を有していることが大きな問題であり、これを解決するために日々の研究がなされてきた。

例えば米国特許 2,343,703 号、英國特許第 1,059,994 号等に記載されている 1, 2-ピラゾロ-5-オン類の 3 位にアニリノ基を有するマゼンタカップラーは上記副吸収が小さく、特にプリント用カラー画像を得るために有用である。

しかし、上記マゼンタカップラーは、画像保存性、特に光に対する色素画像の堅牢性が著しく劣っており、未発色部の Y-ステインが大きいという欠

N 0.24,220 に記載の 1H-ピラゾロ [1, 5-d] テトラゾール型カップラー等のマゼンタカップラーが開発されている。これらの内、1H-ピラゾロ [5, 1-c] - 1, 2, 4-トリアゾール型カップラー、1H-ピラゾロ [1, 5-b] - 1, 2, 4-トリアゾール型カップラー、1H-ピラゾロ [1, 5-c] - 1, 2, 3-トリアゾール型カップラー、1H-イミダゾ [1, 2-b] ピラゾール型カップラー、1H-ピラゾロ [1, 5-d] ピラゾール型カップラーおよび 1H-ピラゾロ [1, 5-d] テトラゾール型カップラーから形成される色素は、430nm 付近の副吸収が前記の 3 位にアニリノ基を有する 1, 2-ピラゾロ-5-オン類から形成される色素に比べて著しく小さく色素画面上好ましく、さらに、光、熱、湿度に対する未発色部の Y-ステインの発生も極めて小さく好ましい利点を有するものである。

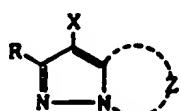
しかしながら、これらのカップラーから形成されるアゾメチレン色素の光に対する堅牢性は著しくなく、その上、前記色素は光により変色し易く、特

にプリント系ハロゲン化銀カラー写真感光材料の性能を著しく損なうものである。

また、特開昭59-125732号には、1H-ピラソロ[5, 1-c]-1, 2, 4-トリアゾール型マゼンタカブラーに、フェノール系化合物、または、フェニルエーテル系化合物を併用することにより、1H-ピラソロ[5, 1-c]-1, 2, 4-トリアゾール型マゼンタカブラーから得られるマゼンタ色素顔色の光に対する堅牢性を改進する技術が開発されている。しかし上記技術においても、前記マゼンタ色素顔色の光に対する顔色を防止するには未だ十分とはいせず、しかも光に対する変色を防止することはほとんど不可能であることが認められた。

また、特開昭61-72248号には、ピラソロアゾール型マゼンタカブラーに、アミン系化合物を併用することにより、ピラソロアゾール型マゼンタカブラーより得られるマゼンタ色素顔色の光に対する顔色を防止すると同時に、光に対する変色を防止する技術が示されている。

一般式 [M-I]

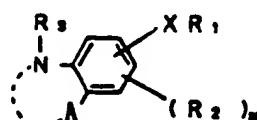


式中、Zは金属元素を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子または元色消色主基の酸化体との反応により縮合しうる基を表わす。

またRは水素原子または置換基を表わす。

一般式 [I]



式中、R1はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、被素基、アシル基、有機酸化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R2はベンゼン環に

上記技術においては、確かにマゼンタ色素顔色の光に対する変色を防止する効果は著しいものがあるが、光に対する顔色を防止する効果は未だ不十分であり、より一層の改良が望まれている。

【発明の目的】

本発明の第1の目的は、形成されるマゼンタ色素の堅牢性がなく、マゼンタ色素顔色の光に対する堅牢性が著しく改進されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、光、温度に対して未発色部のY-ステインの発生が防止されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【発明の構成】

本発明の上記目的は、ハロゲン化銀写真感光材料に下記一般式 [M-I] で表わされるマゼンタカブラーの少なくとも1つおよび下記一般式 [I] で表わされる化合物の少なくとも1つを含有せしめることによって達成される。

以下余白
記す

置換可能な基を表わし、R3はハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ウレイド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、被素基、ニトロ基、シアノ基、またはカルボキシル基を表わす。nは0~3の整数を表わす。Aは官能原子とともに5ないし9員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。Xは-O-、-S-または

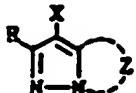
R4
R4
たは-N-を表わす。R4はR3と同様である。nが2以上のとき、R2は同一であっても元なつていてもよく、R2同士で環を形成してもよい。nが1以上のときR1は隣接するR2と環を形成してもよい。

以下余白
記す

【発明の具体的構成】

本発明に係る前記一般式 [M-1]

一般式 [M-1]



で表わされるマゼンタカブラーにおいて、Zは含
重素環を形成するに必要な非金属原子群を表
わし、該Zにより形成される環は置換基を有して
もよい。

Xは水素原子又は堿基性官能基の酸化体との反
応により縮環しうる基を表わす。

又Rは水素原子又は置換基を表わす。

Rの表わす置換基としては特に制限はないが、
代表的には、アルキル、アリール、アミニノ、ア
シルアミニノ、スルホンアミド、アルキルチオ、ア
リールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各
基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシ
クロアルケニル、アルキニル、ヘテロ環、スルホ
ニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カル
ペモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、

で表わされるアルキル基、アリール基が挙げられ
る。

Rで表わされるアルケニル基としては、炭素数
2-3-2のもの、シクロアルキル基としては炭素
数3-1-2、特に5-7のものが好ましく、アバ
ケニル基は置換でも分離でもよい。

Rで表わされるシクロアルケニル基としては、
炭素数3-1-2、特に5-7のものが好ましい。

Rで表わされるスルホニル基としてはアルキル
スルホニル基、アチルスルホニル基等；

スルフィニル基としてはアルキルスルフィニル
基、アリールスルフィニル基等；

ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、
アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホ
ニル基、アリールホスホニル基等；

アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリ
ールカルボニル基等；

カルペモイル基としてはアルキルカルペモイル
基、アリールカルペモイル基等；

スルファモイル基としてはアルキルスルファモ
イル基、アリールスルファモイル基等；

アリールオキシ、ヘテロ環オキシ、シロキシ、ア
シルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アル
キルアミノ、イミド、クレイト、スルファモイル
アミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリール
オキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、
アリールオキシカルボニル、ヘテロ環チオの各基、
ならびにスピロ化合物基、有機酸化水素化合物
基等も挙げられる。

Rで表わされるアルキル基としては、炭素数1
-3-2のものが好ましく、置換でも分離でもよい。

Rで表わされるアリール基としては、フェニル
基が好ましい。

Rで表わされるアシルアミノ基としては、アル
キルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルア
ミノ基等が挙げられる。

Rで表わされるスルホンアミド基としては、アル
キルスルホニルアミノ基、アリールスルホニル
アミノ基等が挙げられる。

Rで表わされるアルキルチオ基、アリールチオ
基におけるアルキル成分、アリール成分は上記R

イル基、アリールスルファモイル基等；

アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオ
キシ基、アリールカルボニルオキシ基等；

カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバ
モイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基
等；

クレイト基としてはアルキルクレイト基、アリ
ールクレイト基等；

スルファモイルアミノ基としてはアルキルスル
ファモイルアミノ基、アリールスルファモイルア
ミノ基等；

ヘテロ環基としては5-7員のものが好ましく、
具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-
ヒドロキシル基、2-ベンゾチアゾリル基等；

ヘテロ環オキシ基としては5-7員のヘテロ環
を有するものが好ましく、例えば3、4、5、6
-チトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-7
エニルテトラゾール-5-オキシ基等；

ヘテロ環チオ基としては、5-7員のヘテロ環
チオ基が好ましく、例えば2-ヒドロキルチオ基、

2-ベンゾチアソツルチオ基、2, 4-クフェニキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ基等；シロキシ基としてはトライチルシロキシ基、トリアチルシロキシ基、クノチルアチルシロキシ基等；

イミド基としてはコヘク酸イミド基、3-ヘプタジルコヘク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等；

スピロ化合物基としてはスピロ [3, 3] ヘプタン-1-イル等；

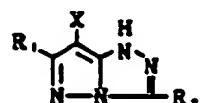
有機炭化水素化合物基としてはビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-1-イル、トリシクロ [3, 3, 1, 1'] デカン-1-イル、7, 7-クノチル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

Xの変わらぬ色現像基團の置換体との反応により反応しうる基としては、例えはハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）及びアルコキシ、アリールオキシ、ヘテロ環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボ

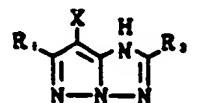
述べたものが挙げられる。

一般式 [M-1] で表わされるものは更に具体的には例えは下記一般式 [M-II] ~ [M-VII] により表わされる。

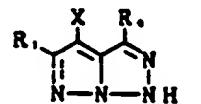
一般式 [M-II]



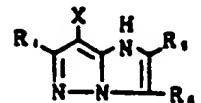
一般式 [M-III]



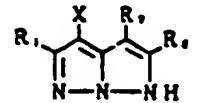
一般式 [M-IV]



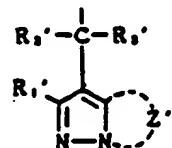
一般式 [M-V]



一般式 [M-VI]



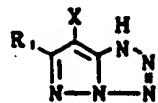
ニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキシドリルオキシ、アルコキシオキシドリルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、ヘテロ環チオ、アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、N原子で結合した含窒素ヘテロ環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル、



(R1' は前記Rと同様であり、Z' は前記Zと同様であり、R1' 及びR2' は水素原子、アリール基、アルキル基又はヘテロ環基を表わす。) 等の各基が挙げられるが、好ましくはハロゲン原子、特に塩素原子である。

又Z又はZ' により形成される含窒素複素環としては、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環又はテトラゾール環等が挙げられ、前記環が有してもよい置換基としては前記Rについて

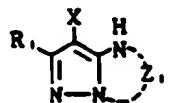
一般式 [M-VII]



前記一般式 [M-II] ~ [M-VII] においてR1, -R2, 及びXは前記R及びXと同様である。

又、一般式 [M-1] の中でも好ましいのは、下記一般式 [M-VIII] で表わされるものである。

一般式 [M-VIII]

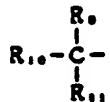


式中R1, X及びZ1 は一般式 [M-1] におけるR1, X及びZと同様である。

前記一般式 [M-II] ~ [M-VII] で表わされるマゼンタカブラーの中で特に好ましいものは一般式 [M-VIII] で表わされるマゼンタカブラーである。

前記複素環上の置換基R及びR1 として最も好ましいのは、下記一般式 [M-IX] により表わされるものである。

一九五〇年



式中 R_{11}, R_{12} 及び R_{22} はそれぞれ前記 R と同様である。

又、前記 R_{11} , R_{12} 及び R_{13} の中の 2 つ例えば R_{11} と R_{12} は結合して飽和又は不飽和の環（例えばシクロアルカン、シクロアルケン、ヘテロ環）を形成してもよく、更に該環に R_{13} が結合して有機炭化水素化合物を構成してもよい。

一般式 [M-IV] の中でも好ましいのは、
 (i) $R_1 - R_{11}$ の中の少なくとも 2 つがアルキ
 ル基の場合、(ii) $R_1 - R_{11}$ の中の 1 つ例えば
 R_{11} が水素原子であって、他の 2 つ R_1 と R_{11} が
 結合して恒元素基と表にシクロアルキルを形
 成する場合である。

更に (i) の中でも好ましいのは、R₁ - R₂.. の中の 2 つがアルキル基であって、他の 1 つが水素原子又はアルキル基の場合である。

又、二株式〔M=1〕における2によ2形成率

れる環及び一般式 [M-Y] における Z₁ により
形成される環が有してもよい置換基、並びに一般
式 [M-Z] - [M-Y] における R₁ - R₆ と
しては下記一般式 [M-X] で表わされるものが
好ましい。

一體式 (M-X)



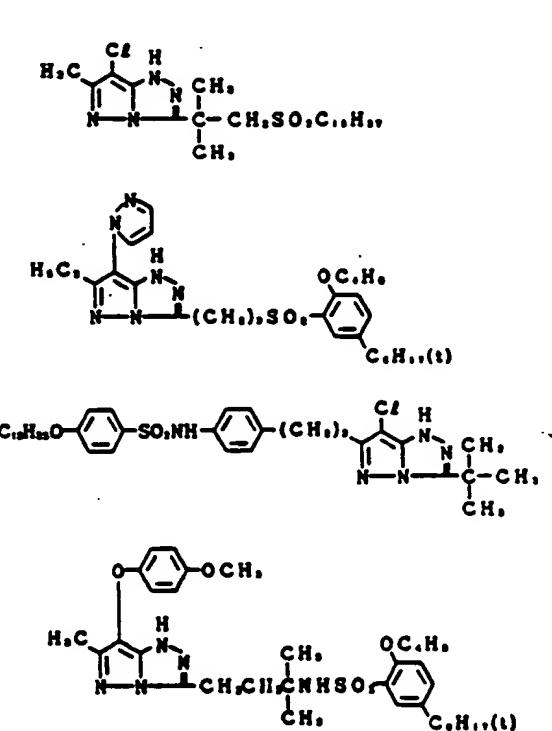
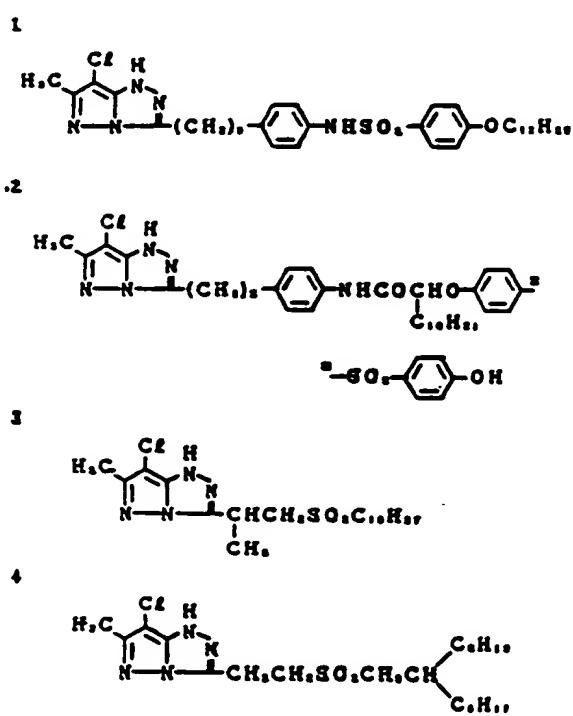
式中 R' はアルキレン基を、 R² はアルキル基、
シクロアルキル基又はアリール基を表わす。

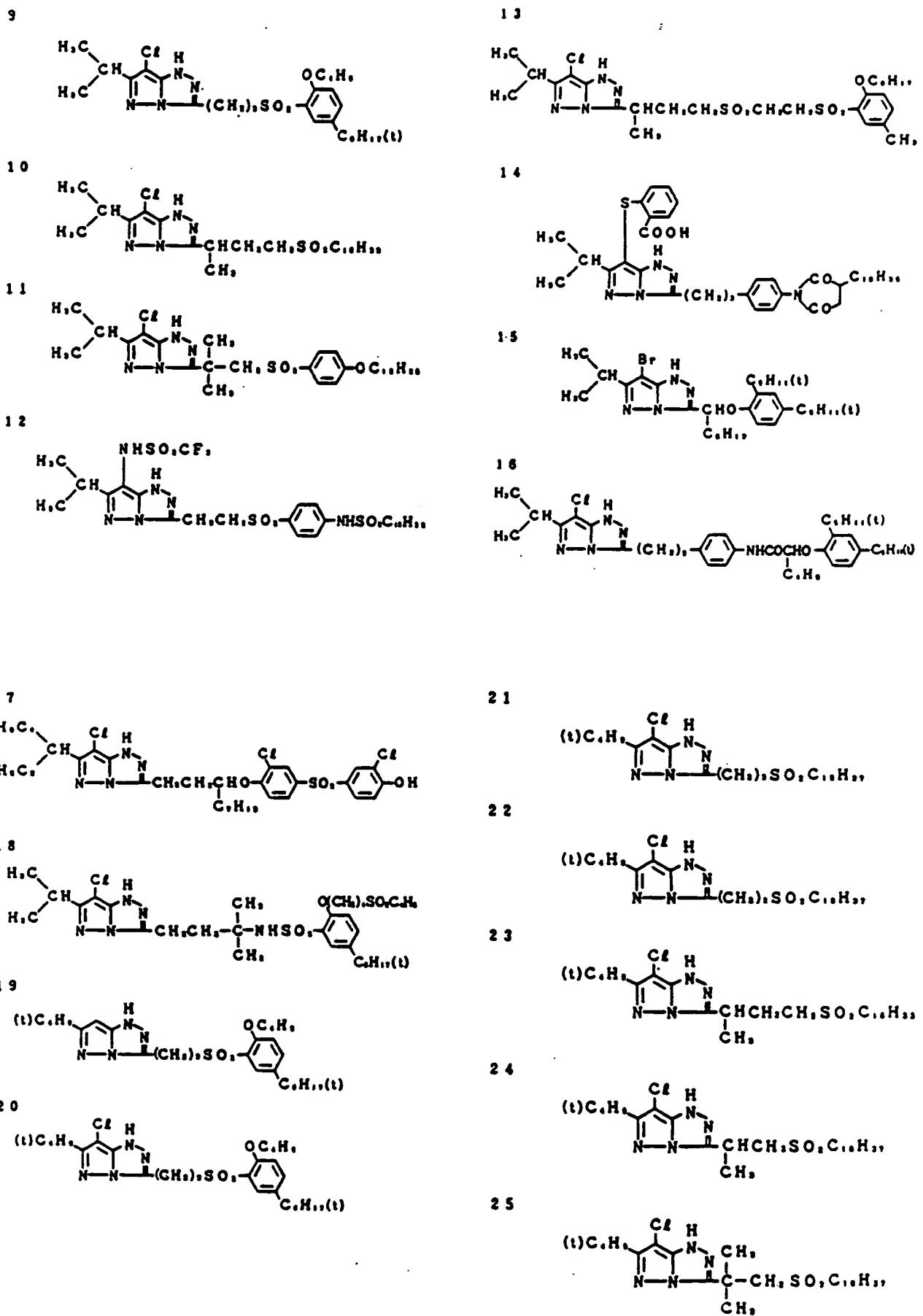
R¹ で示されるアルキレン基は好みしくは直鎖部分の炭素数が 2 以上、より好みしくは 3 ないし 6 であり、直鎖、分岐を問わない。

R² で示されるシクロアルキル基としては 5-6 番のものが好ましい。

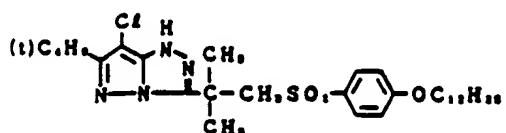
以下に本発明に係る化合物の代表的具体例を示す。

以下余白

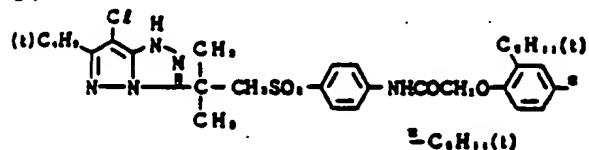




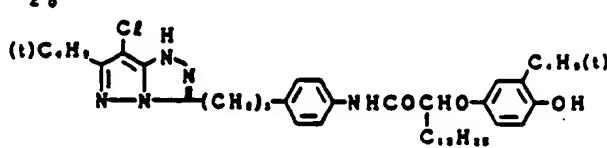
26



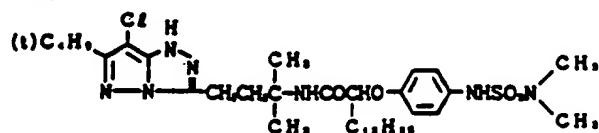
27

不溶性
白色

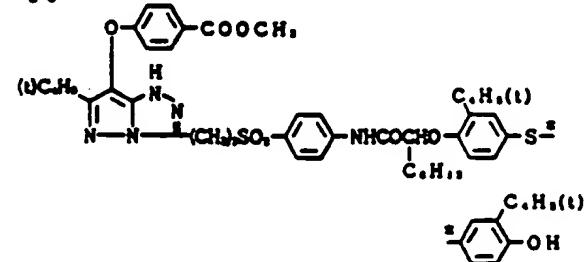
28



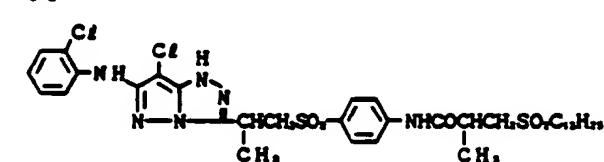
29



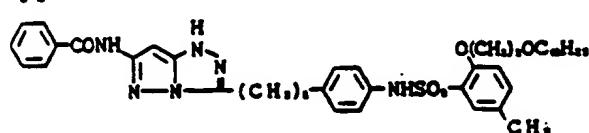
30



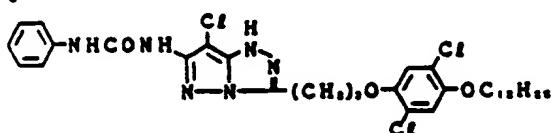
31



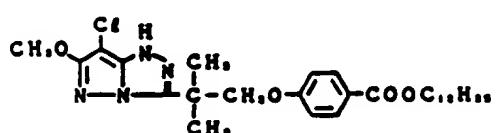
32



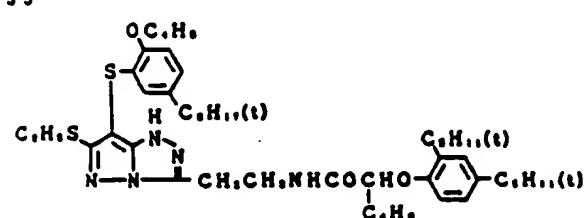
33



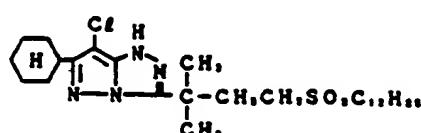
34



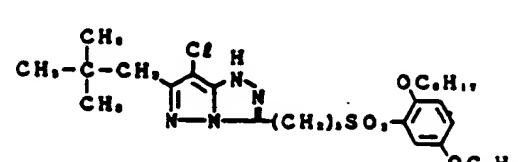
35



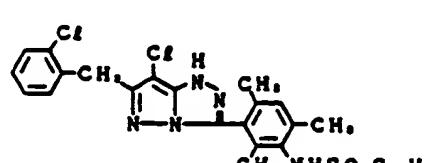
36



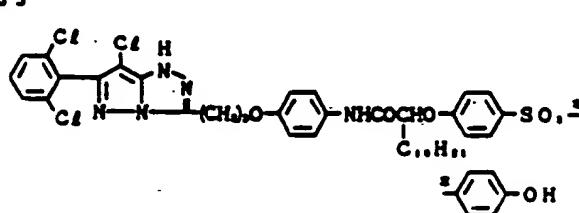
37

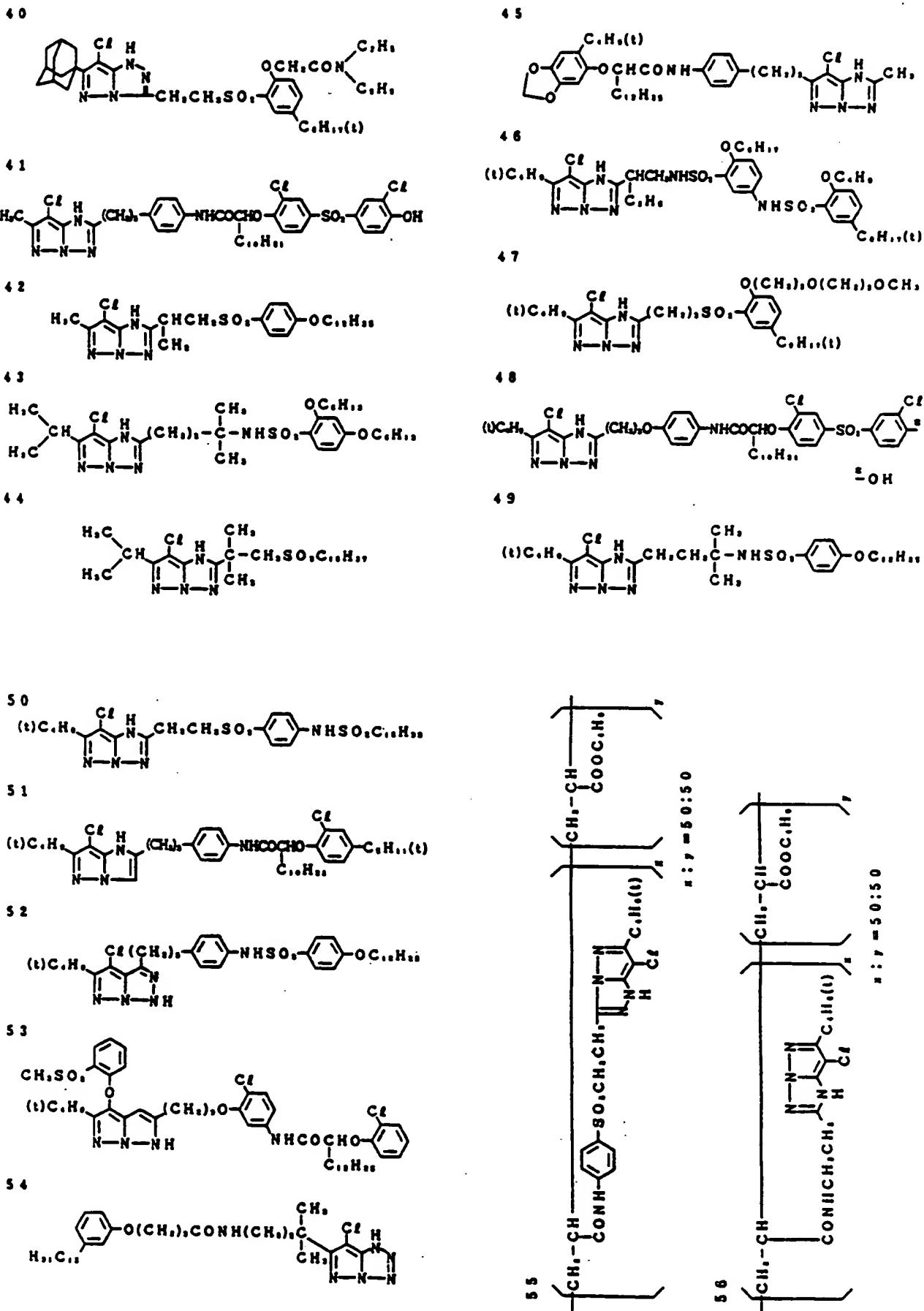


38



39





以上の本発明に係るマゼンタカブラーの代表的実例の他に、本発明に係るマゼンタカブラーの実例としては特開昭61-9791号明細書の第66頁～122頁に記載されている化合物の中でN0.1～4, 6, 8～17, 19～24, 26～43, 45～59, 61～104, 106～121, 123～162, 184～223で示されるマゼンタカブラーを挙げることができる。

以下実白
説明

前記一般式[M-1]で表わされるマゼンタカブラー(以下、本発明のマゼンタカブラーといふ)はフーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイアティ (Journal of the Chemical Society), パーキン (Perkin) I (1977), 2047～2052, 英国特許3,725,067号、特開昭59-99437号、同58-42045号、同59-162548号、同59-171956号、同60-33552号、同60-43859号、同60-172982号及び同60-190779号等を参考にして當業者ならば容易に合成することができる。

本発明のマゼンタカブラーは通常ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-3} モル～1モル、好ましくは 1×10^{-1} モル～ 8×10^{-1} モルの範囲で用いることができる。

また本発明のマゼンタカブラーは他の種類のマゼンタカブラーと併用することもできる。

本発明者等は、幾度検討の結果、本発明の一般式[M-1]で表わされるマゼンタカブラーと共に、本発明の一般式[I]で表わされる化合物の少なくとも一つを併用した場合、本発明のマゼン

タカブラーから得られるマゼンタ色素顔料の光に対する安定性が飛躍的に向上する事を見い出したのである。

以後、特に断わりのない限り本発明に係る前記一般式[I]で示される化合物は、本発明に係るマゼンタ色素顔料安定化剤と称する。

本発明に係るマゼンタカブラーと併せて用いられる本発明に係るマゼンタ色素顔料安定化剤はマゼンタ色素顔料の光による退色防止効果を有している。

一般式[I]で表わされる化合物について説明する。

一般式[I]において、R₁で表わされるアルキル基は炭素数1～24の直鎖または分岐鎖のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソアロピル基、1-アブチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、1-オクチル基、ベンクル基等)が好ましい。

R₁で表わされるシクロアルキル基は炭素数5～24のシクロアルキル基(例えばシクロベンチ

ル基、シクロヘキシル基等)が好ましい。

R₁で表わされるアルケニル基は炭素数3～24のアルケニル基(例えばアリル基、2, 4-ベンテングエニル基等)が好ましい。

R₁で表わされるアリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

R₁で表わされる複環基としては例えばビリクル基、イミダゾリル基、チアゾリル基等が挙げられる。

R₁で表わされるアシル基としては例えばアセチル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

R₁で表わされる有機炭化水素基としては例えばビシクロ[2.2.1]ヘプチル基等が挙げられる。

R₁で表わされるアルキルスルホニル基としては例えばドデシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基等が挙げられ、アリールスルホニル基としては例えばフェニルスルホニル基等が挙げられる。

R₁で表わされるこれらの各基はさらに置換基

を有するものも含み、例えばアルキル基の置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アミノ基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられ、アルキル基以外のR₁で表わされる基の置換基としては上記の置換基及びアルキル基が挙げられる。

R₁として好ましいものはアルキル基である。

R₂で表わされるベンゼン環に置換可能な基は代表的なものとして、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基(例えばアルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基等)、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基(例えばアルキルカルバモイル基、アリールカル

スルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基(例えばアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等)、複素環基(例えば、モルホリノ基等)、ニトロ基、シアノ基又はカルボキシル基を表わすが、これらのうちR₃として好ましいものはアルキル基、アリール基である。R₃で表わされる各基はさらに置換基を有するものも含まれ、置換基の例としては前記したR₁の置換基として挙げたものと同様なものを挙げることができる。

Aにより形成される5ないし8員環は置換基を有していてもよく、置換基の例としては前記したR₁の置換基として挙げたものと同様なものを挙げができる。

Xは-O-、-S-又は-N-を表わすが、好ましくは-O-である。

■は0~3の置換を表わすが、好ましくは0~2である。

■が2以上のとき、R₂は同一であっても異な

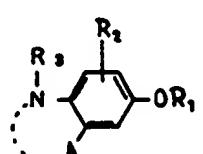
バモイル基等)、ウレイド基(例えばアルキルウレイド基、アリールウレイド基等)、スルファモイル基(例えばアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等)、アミノ基(置換アミノ基を含む)、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、又はカルボキシル基等が挙げられるが、これらのうちR₂として好ましいものはハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基である。R₂で表わされる基はさらに置換基を有していてもよい。

R₃はハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基(例えばアルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基等)、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基(例えばアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等)、ウレイド基(例えばアルキルウレイド基、アリールウレイド基等)、アルキル

ってもよく、R₂同士で環を形成してもよい。また■が1以上のとき、R₁は隣接するR₂と環を形成してもよい。

一般式[I]で表わされる化合物の中で好ましいものは、下記一般式[Ia]で表わされるものである。

一般式[Ia]

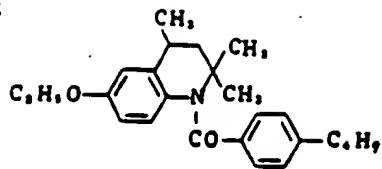


式中、R₁、R₂およびR₃は前記一般式[I]のR₁、R₂およびR₃と同様である。

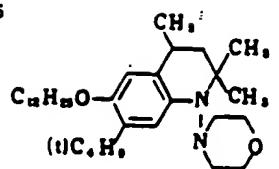
以下に本発明のマゼンタ色素顔料安定化用の代表例を以下に示すが、本発明は、これらによって限定されるものではない。

日本特許白
86-221

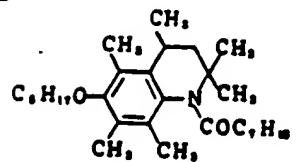
B-1



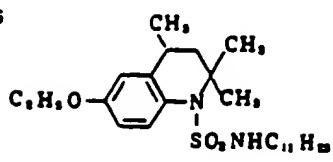
B-5



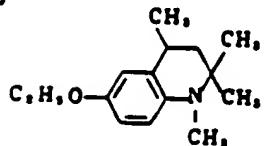
B-2



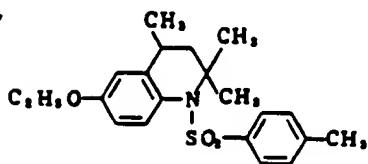
B-6



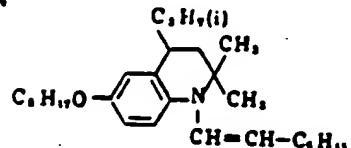
B-3



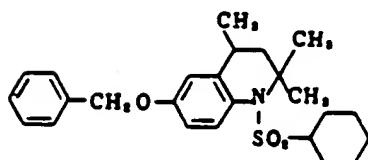
B-7



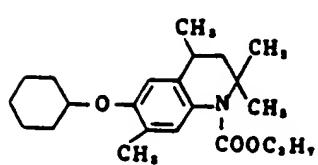
B-4



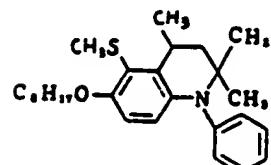
B-8



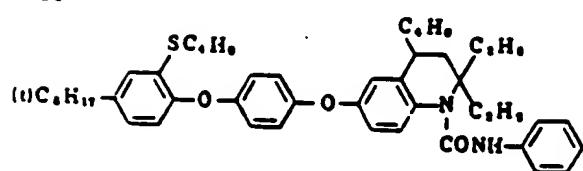
B-9



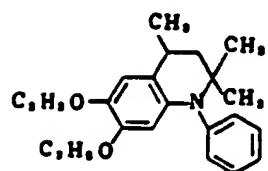
B-13



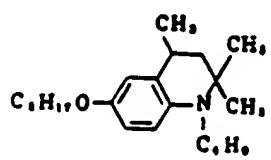
B-10



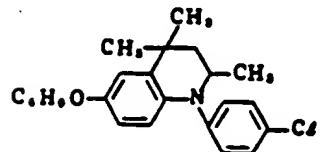
B-14



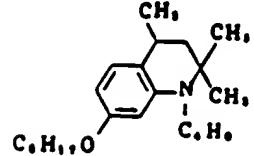
B-11



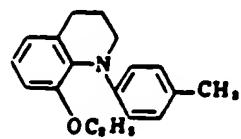
B-15



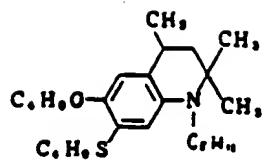
B-12



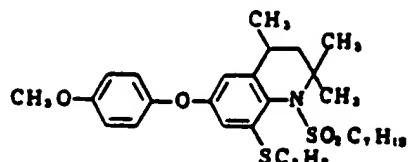
B-16



B-17



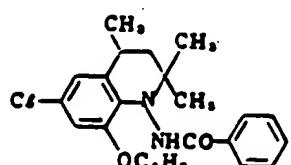
B-18



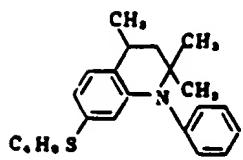
B-19



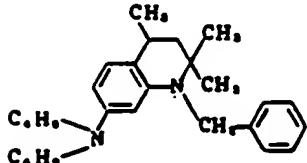
B-20



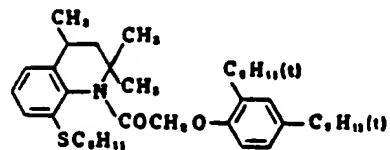
B-25



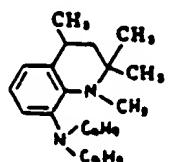
B-26



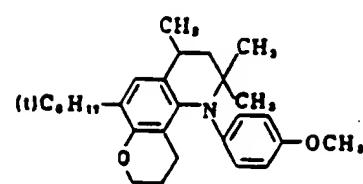
B-27



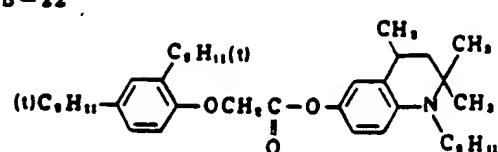
B-28



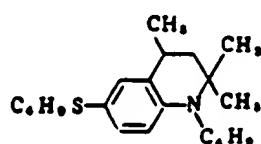
B-21



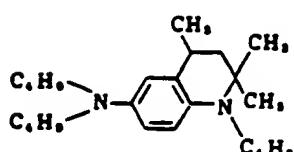
B-22



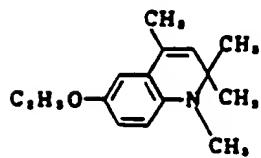
B-23



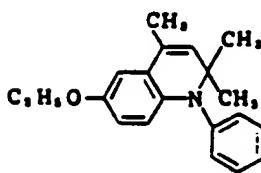
B-24



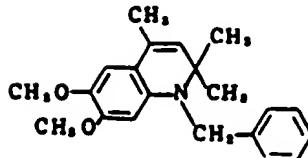
B-29



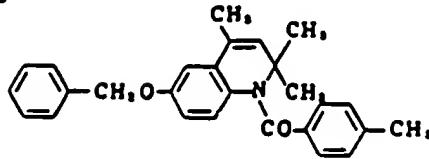
B-30



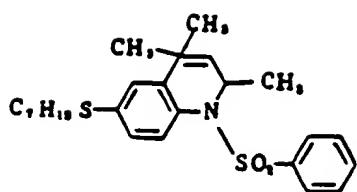
B-31



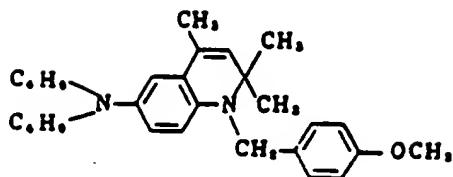
B-32



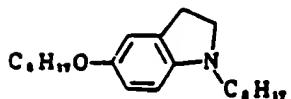
B - 33



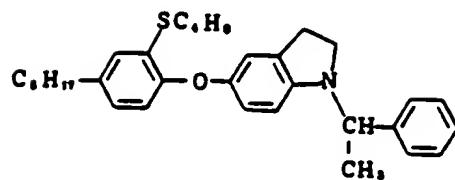
B - 34



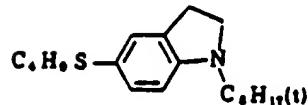
B - 35



R = 36



B-37



R = 38

以下に本発明のマゼンタ色顔料の安定化剤の代表的な合成例を示す。

合成例 1 (例示化合物 B-29)

6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン 70.4g をヨー化メチル 50.4g と混合して密栓をし 60℃ に加熱し、1.5 時間反応させる。内容物をよくつきくすし 10% 可溶ソーダ水溶液を加えた後、醇酸エチル抽出する。水洗して乾燥後重曹により淡黄色の液体を得る。b.p. 139~141℃ / 2.0mmHg. NMR, IR および Mass スペクトルより例示化合物 (B-29) であることを確認した。

合成例 2 (例示化合物 B-7 合成)

6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン44gをビリクン80gに溶解し、水浴下かきまぜながらトルエンスルホニルクロライド40gを滴下する。1時間室温でかきまぜた後90°Cで3時間反応を行う。

反応液を加えて結晶を得る。アルコール溶液

後アルコールより再結晶し、 $\text{m.p. } 124 \sim 125.5^\circ\text{C}$ の白色アリズム晶を得る。NMR、IRおよびMass スペクトルより目的物であることを確認した。

本発明のマゼンタ色素遮蔽安定化剤の使用量は、本発明のマゼンタカブラーに対して5～300モル%が好ましく、より好ましくは10～200モル%である。

本発明のマゼンタカブラーと本発明のマゼンタ色素混合安定化剤は同一層中で用いられるのが好ましいが、該カブラーが存在する層に隣接する層中に該安定化剤を用いてもよい。

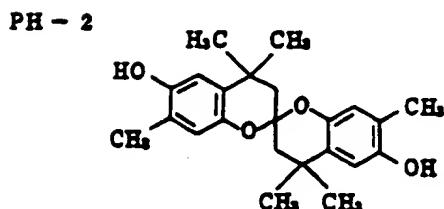
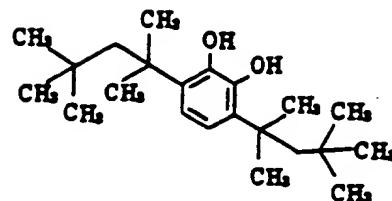
本発明のマゼンタカブラー、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤等の親水性化合物は、固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴型乳化分散法等種々の方法を用いてハロゲン化銀写真感光材質へ添加することができる。例えば水中油滴型乳化分散法は、マゼンタカブラー等の親水性添加物を通常、沸点約150℃以上の高沸点有機溶媒に、必要に応じ低沸点、及び/または水溶性有機溶媒を併

用して溶解し、セラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて乳化分散した後、目的とする親水性コロイド樹中に添加すればよい。

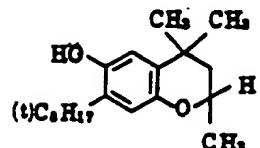
本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、本発明のマゼンタ色系顕像安定化剤の他に更に特願昭61-188344号明細書の第106~120頁に記載されているマゼンタ色系顕像安定化剤、即ち、同明細書の一式式[XII]で表わされるフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物を併用することもできる。

以下、本発明のマゼンタ色系顕像安定化剤に併用して好ましいフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物の具体例を示す。

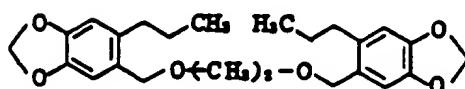
以降、白



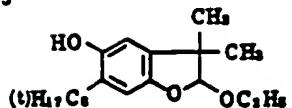
PH - 3



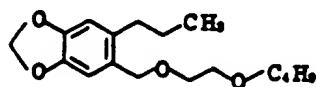
PH - 4



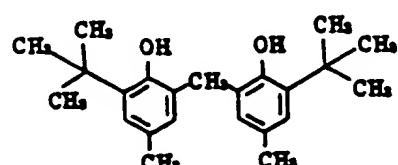
PH - 5



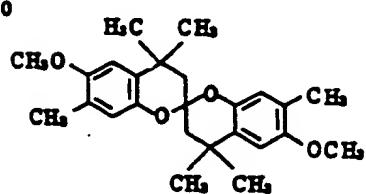
PH - 9



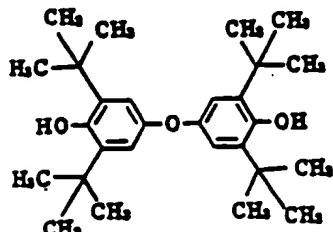
PH - 6



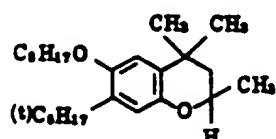
PH - 10



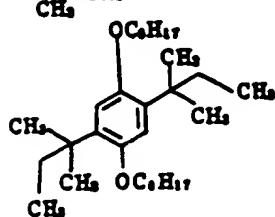
PH - 7



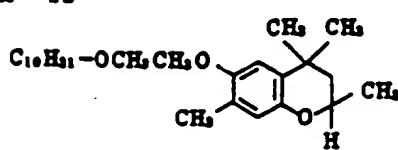
PH - 11



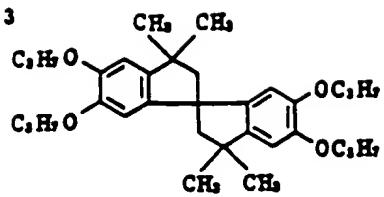
PH - 8



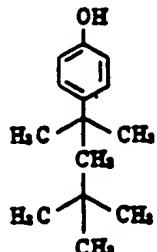
PH - 12



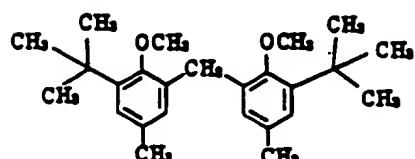
PH - 13



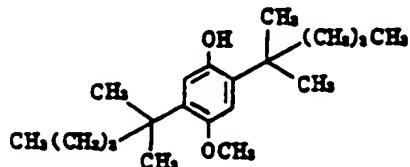
PH - 14



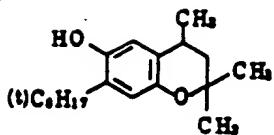
PH - 15



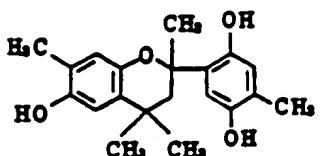
PH - 16



PH - 17



PH - 18



以下略

このフェノール系化合物もしくはフェニルエーテル系化合物を併用する場合は、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤に対して 200モル%以下が好ましく、より好ましくは 140モル%以下の量で使用することである。

適量の前記フェノール系化合物及びフェニルエーテル系化合物を前記本発明のマゼンタ色素画像安定化剤と併用した場合は、併用による相乗効果が認められる場合もある。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、例えばカラーのネガ及びポラフィルム、ならびにカラー印画紙などに適用することができるが、とりわけ直接露出用に供されるカラー印画紙に適用した場合に本発明の効果が有効に發揮される。

このカラー印画紙をはじめとする本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、單色用のものでも多色用のものでも良い。多色用ハロゲン化銀写真感光材料の場合には、減色性色再現を行うために、通常は写真用カプラーとして、マゼンタ、イエロー、及びシアンの各カプラーを含有するハロゲン化銀

乳剤層ならびに赤感光性層が支持体上に適宜の量及び層順で積層した構造を有しているが、該層数及び層順は露点性層、使用目的によって適宜変更しても良い。

イエローカプラーとしては、ベンゾイルアセトアニリド系及びビバロイルアセトアニリド系化合物などを用いることができる。その具体例は米国特許 2,875,057号、同 3,265,506号、同 3,408,194号、同 3,551,155号、同 3,582,322号、同 3,725,072号、同 3,891,445号、西独特許 1,547,868号、西独出版公開 2,219,917号、同 2,261,361号、同 2,414,006号、英國特許 1,425,020号、特公昭 51-10783号、特開昭 47-26133号、同 48-73147号、同 51-102638号、同 50-6341号、同 50-123342号、同 50-130442号、同 51-21827号、同 50-87850号、同 52-82424号、同 52-115219号などに記載されたものである。

シアンカプラーとしては、フェノール系化合物、ナフトール系化合物などを用いることができる。その具体例は、米国特許 2,369,929号、同 2,434

、272号、同 2,474,293号、同 2,521,908号、同 2,895,826号、同 3,034,892号、同 3,311,476号、同 3,458,315号、同 3,476,563号、同 3,583,971号、同 3,591,383号、同 3,767,411号、同 4,004,929号、西独特許出願 (O L S) 2,414,830号、同 2,454,329号、特開昭48-59838号、同 51-26034号、同 48-5055号、同 51-146828号、同 52-69624号、同 52-90932号などに記載のものである。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤 (以下本発明のハロゲン化銀乳剤という。) には、ハロゲン化銀として臭化銀、硫臭化銀、硫銀化銀、硫臭化銀、及び硫化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることが出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、貴金属増感法などにより化学増感される。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、写真業界において、増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

【発明の具体的実施例】

以下実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の態様がこれにより限定されるものではない。

実施例 1

ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体上に、ゼラチン (15.0mg/100cm²)、下記に示すマゼンタカブラー (1) (6.0mg/100cm²) を2.5-ク-tert-オクチルハイドロキノン (0.8mg/100cm²) と共にウブチルフタレート (5.0mg/100cm²) に溶解し乳化分散した後、硫臭化銀乳剤 (臭化銀80モル%、塗布量 3.8mg/100cm²) と混合し塗布、乾燥して試料1を得た。

上記試料1にマゼンタ色素画鋲安定化剤として、比較化合物-1をマゼンタカブラーと等モル量加した試料2を得た。

上記試料1に本発明のマゼンタ色素画鋲安定化剤B-11をカブラーと等モル量加して試料3を得た。

上記試料1のマゼンタカブラーを本発明のマゼンタカブラー (同上) と等モル量加して試料4を得た。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、色カブリ防止剤、硫銀剤、可塑剤、ポリマーラテックス、紫外線吸収剤、ホルマリンスカベンジャー、感光剤、現像促進剤、現像遮延剤、蛍光増白剤、マット剤、潤滑剤、帯電防止剤、界面活性剤等を任意に用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、種々のカラー現像処理を行うことにより画鋲を形成することができる。

【発明の具体的効果】

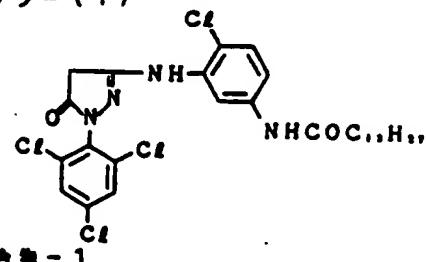
本発明のマゼンタカブラーとマゼンタ色素画鋲安定化剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料によれば、従来、特に光、熱、湿度に対し堅牢度が小さいマゼンタ色素画鋲の堅牢性を向上させ、具体的には、光に対する、褪色、光、熱、湿度に対する未発色部のY-ステインの発生が良好に防止されるものである。

以下余白

量 2.3mg/100cm²) に、それぞれ代えた以外は同様にして試料N_o . 4、7、10を得た。

上記試料4、7、10において、それぞれ前記マゼンタ色素画鋲安定化剤として比較化合物-1をカブラーと等モル量加してそれぞれ試料5、8、11を得、さらに比較化合物-1に代えて、本発明のマゼンタ色素画鋲安定化剤B-11をカブラーと等モル量加してそれぞれ試料6、9、12を得た。

比較カブラー (1)



以下余白

上記で得た試料を常法に従って光学鏡を通して
蓄光後、次の工程で処理を行った。

[処理工程]	処理温度	処理時間
発色液	33℃	3分30秒
蛋白定着	33℃	1分30秒
水洗	33℃	3分
乾燥	50~80℃	2分

各処理液の成分は以下の通りである。

[発色液組成]

ベンクルアルコール	12ml
クエチレングリコール	10ml
炭酸カリウム	25g
臭化ナトリウム	0.6g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g
N-エチル-N-β-メタンスルホン	
アミドエチル-3-メチル-4-	
アミノアニリン硫酸塩	4.5g
水を加えて1Lとし、NaOHによりpH10.2	
に調整。	

[YS]

蓄光、耐溶試験後のY-ステインの濃度から、
蓄光、耐溶試験前のY-ステインの濃度を差し引
いた値。

第1表

試験番号	カブラー	色素濃度 安定化剤	蓄光性		耐溶性	
			吸光率	YS	吸光率	YS
1(比較)	比較カブラー (1)	-	35%	0.00	85%	0.53
2(比較)	比較カブラー (1)	比較化合物	37	0.50	89	0.56
3(比較)	比較カブラー (1)	8-11	43	0.53	93	0.51
4(比較)	9	-	22	0.06	100	0.07
5(比較)	9	比較化合物	69	0.11	102	0.06
6(本発明)	9	8-11	74	0.05	101	0.05
7(比較)	20	-	30	0.06	102	0.06
8(比較)	20	比較化合物	69	0.06	100	0.07
9(本発明)	20	8-11	77	0.05	99	0.06
10(比較)	48	-	15	0.06	100	0.06
11(比較)	48	比較化合物	53	0.11	97	0.10
12(本発明)	48	8-11	67	0.06	100	0.06

[蛋白定着液]

チオ硫酸アンモニウム	120g
メタ硫酸アンモニウム	15g
無水亜硫酸ナトリウム	3g
EDTA第2鉄アンモニウム塩	65g
水を加えて1Lとし、pHを6.7~6.8に調整。	

上記で処理された試料1~10を濃度計(小西六零萬工業株式会社製KD-7R型)を用いて濃度を以下の条件で測定した。

上記各処理液試料をキセノンフェードメーターに14日間露置し、色素画像の耐光性と未発色部のY-ステインを調べる一方、各試料を60℃、80%RHの高温、高湿の雰囲気下に14日間放置し、色素画像の耐溶性と未発色部のY-ステインを調べた、得られた結果を第1表に示す。

但し、色素画像の耐光性、耐溶性の各項目の評価は以下の通りである。

[残存率]

初濃度1.0に対する蓄光、耐溶試験後の色素残りセント。

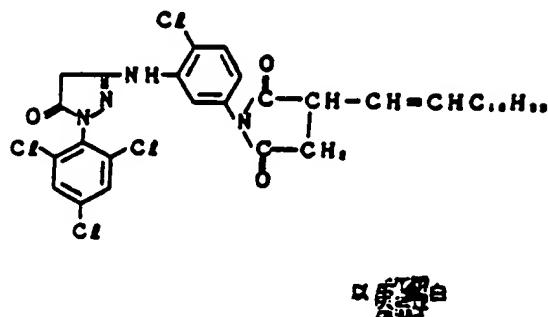
第1表から明らかのように、本発明のカブラーを使用して作成された試料4, 7, 10は従来の4当量型の3-アニリノ-5-ピラゾロン型カブラーを使用して作成された試料1に比べ、蓄光、耐溶試験でY-ステインが極めて発生しにくいことがわかるが、光により容易に褪色してしまうことがわかる。試料5, 8, 11は、本発明のカブラーに比較化合物-1を併用して作成された試料であるが、これにより確かに光による色素画像の褪色は改良されるが耐溶試験でのY-ステインを改良することはできない。

一方、本発明のカブラーと色素画像安定化剤を用いて作成された試料6, 9, 12では、光、熱、湿度に対する耐性試験で色素画像の褪色が小さく、また未発色部のY-ステインもほとんど発生しないことがわかる。これは従来の4当量型の3-アニリノ-5-ピラゾロン型カブラーと比較または本発明の色素画像安定化剤とのいずれの組み合わせ(試料2, 3)でも出来なかったことである。

実験例2

カブラーとマゼンタ色素画鋲安定化剤を第2表に示す組み合わせで、実施例1と全く同じように液化し、試料13~28を作製した。試料13~28を実施例1に記載された方法で処理した。更にこれらの試料を実施例1と同じに耐光性試験を施して第2表に示す結果を得た。

比較カブラー(2)



(第2表において、試料26、27および28にはモル比でB-11とPH化合物を2:1の割合で用い、色素画鋲安定化剤の総量は他の試料に用いた色素画鋲安定化剤と同じモル量である。)

第2表から明らかのように、従来から用いられている、4当量型の3-アニリノ-5-ピラソロン型カブラーに本発明のマゼンタ色素画鋲安定化剤を併用した場合(試料13、14)及び本発明のカブラーに従来よく用いられているマゼンタ色素画鋲安定化剤を併用した場合(試料17、18、19、20)では、耐光試験での褪色、未発色部のY-ステインを改善することはできず、本発明のカブラーと本発明のマゼンタ色素画鋲安定化剤を併用することによりはじめて前記した改善項目をすべてを達成できることがわかる。

また、本発明のカブラーに本発明の色素画鋲安定化剤及び従来の色素画鋲安定化剤を併用した場合(試料26、27、28)では、耐光試験でのY-ステインは若干増加するが残存率においては併用による相乗効果が明らかに認められる。

第2表

試料番号	カブラー	色素画鋲 安定化剤	耐光性	
			残存率	YS
13(比較)	比較カブラー (2)	B-11	45	0.56
14(比較)	比較カブラー (2)	B-32	45	0.53
15(比較)	比較カブラー (2)	PH-8	60	0.55
16(比較)	比較カブラー (2)	PH-10	61	0.61
17(比較)	18	PH-8	54	0.13
18(比較)	18	PH-10	56	0.14
19(比較)	29	PH-8	62	0.16
20(比較)	29	PH-10	63	0.15
21(本発明)	18	B-1	70	0.06
22(本発明)	18	B-11	74	0.06
23(本発明)	29	B-11	73	0.05
24(本発明)	29	B-23	68	0.06
25(本発明)	29	B-32	67	0.07
26(本発明)	29	B-11	79	0.08
		PH-8		
27(本発明)	29	B-11	80	0.10
		PH-10		
28(本発明)	29	B-11	80	0.10
		PH-13		

実施例3

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に、下記の各層を支持体側から順次塗設し、多色用ハロゲン化銀写真感光材料を作成し、試料29を得た。

第1層：青感性ハロゲン化銀乳剤層

イエロー・カブラーとしてα-ビバロイル-α-(2,4-クオキソ-1-ベンクルイミダゾリクン-3-イル)-2-クロロ-5-[ア-(2,4-ク-アミルフェノキシ)アチルアミド]アセトアニリドを6.8mg/100cm²、青感性塗膜化銀乳剤(臭化銀8.5モル%含有)を層に換算して3.2mg/100cm²、ク-アチルフタレートを3.5mg/100cm²、及びゼラチンを13.5mg/100cm²の塗布材量となるように塗設した。

第2層：中間層

2,5-ク-ミ-オクチルハイドロキノンを0.5mg/100cm²、ク-アチルフタレートを0.5mg/100cm²及びゼラチンを9.0mg/100cm²となる様に塗設した。

第3図：感性ハロゲン化銀乳剤
前記マゼンタカブラー例示No.25を3.50g/100g、感性銀臭化銀乳剤(臭化銀80モル%含有)を銀に換算して2.50g/100g、クアチルフタレートを3.00g/100g、及びセラチンを12.0g/100gとなる様に建設した。

第4図：中間図

紫外線吸収剤の2-(2-ヒドロキシ-3-sec-アチル-5-(1-アチルフェニル)ベンゾトリアゾールを2.50g/100g、クアチルフタレートを3.00g/100g、2,5-クーティオクチルハイドロキノンを0.50g/100g及びセラチン12.00g/100gとなる様に建設した。

第5図：感性ハロゲン化銀乳剤

シアンカブラーとして2-[α -(2,4-ジ- β -ベンチルフェノキシ)アタンアミド]-4,6-ジクロロ-5-エチルフェノールを4.20g/100g、感性銀臭化銀乳剤(臭化銀80モル%含有)を銀に換算して3.00g/100g、トリクロルフェオスフェートを3.50g/100g及びセラチ

ンを11.50g/100gとなる様に建設した。

第6図：中間図

第4図と同じ。

第7図：保護図

セラチンを8.00g/100gとなる様に建設した。上記試料29において、第3図に本発明のマゼンタ色素遮蔽安定化剤を第3表に示すような割合で添加し、試験試料30~38を作成し、実施例1と同様に曝光し、処理した後、耐光試験(キセノンフェードメータに20日間照射した)を行った。結果を併せて第3表に示した。

第3表

試料番号	色素遮蔽 安定化剤	添加量 モル% / カブラー	マゼンタ色素 遮蔽耐光現存率
29(比較)	-	-	21%
30(本発明)	B-1	50	48
31(本発明)	B-1	100	65
32(本発明)	B-1	150	79
33(本発明)	B-11	50	52
34(本発明)	B-11	100	67
35(本発明)	B-11	150	82
36(本発明)	B-23	50	47
37(本発明)	B-23	100	64
38(本発明)	B-23	150	77

この結果から、本発明の色素遮蔽安定化剤は、本発明のマゼンタカブラーの色素遮蔽安定化に有効であり、その結果は添加量を増す程大きくなる。さらに、本発明の試料ではマゼンタ色素の褪色が極めて小さく、全体のカラー写真感光材料としてのイエロー、シアンのカブラーとでカラーバランスが良く、色再現性の極めて良好なものであることがわかる。

また、試料31における本発明の色素遮蔽安定剤B-1をB-2、B-4、B-5、B-7、B-10、B-12、B-15、B-18、B-23、B-24、B-35にそれぞれ置きかえて同様に試験した結果、いずれの試料もマゼンタ色素の褪色が極めて小さく全体のカラー写真材料としてのカラーバランスが良く、色再現性が良好であり、本発明の色素遮蔽安定剤が有効に作用していることがわかった。

特許山根人 小西六寧工業株式会社

代理人弁理士 市之瀬 宮夫
新潟市